JP11-199647

Hagiwara etal

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-199647

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

| (51) int. Cl. 6 C08G 59/18 B29C 67/00 C08F 2/50 // G03F 7/038 | 識別記号 庁内整理番 | 号 FI 技術表示箇所 C08G 59/18 B29C 67/00 C08F 2/50 G03F 7/038 503 審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全10頁) |
|---|---------------------------|---|
| (21) 出願番号 | 特顏平10-18066平成10年(1998)1月1 | (71)出願人 000215903 帝人製機株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目9番1号 (72)発明者 萩原 恒夫 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 KSP, D棟4F 帝人製機株式会社内 (72)発明者 田村 順一 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 KSP, D棟4F 帝人製機株式会社内 (74)代理人 弁理士 辻 良子 (外1名) |

(54) 【発明の名称】光学的造形用樹脂組成物

(57) 【要約】

28-31

【課題】 活性エネルギー線による硬化感度が高くて、短縮された造形時間で、造形精度、寸法精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形物を円滑に生産性良く製造できる光学的造形用樹脂組成物の提供。 【解決手段】 カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤、及びオキセタンモノアルコール化合物を含有する本発明の光学的造形用樹脂組成物により上記の課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合性有機化合物、ラジカル重 合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合 開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤、 およびオキセタンモノアルコール化合物を含有すること を特徴とする光学的造形用樹脂組成物。

【請求項2】 オキセタンモノアルコール化合物が、下 記の一般式(1):

(化1)

$$\begin{array}{c|c}
R^1 \\
\downarrow \\
C & C H_2 \\
C H_2 & C \\
C H_2 & C \\
\end{array}$$
(1)

(式中、R'はアルキル基、アリール基またはアラルキ ル基を示し、nは1~6の整数を示す。) で表されるオ キセタンモノアルコール化合物の少なくとも1種である 請求項1に記載の光学的造形用樹脂組成物。

【請求項3】 オキセタンモノアルコール化合物を、カ 20 チオン重合性有機化合物の重量に基づいて、1~30重 量%の割合で含有する請求項1または2記載の光学的造 形用樹脂組成物。

【請求項4】 カチオン重合性有機化合物が、エポキシ 化合物の少なくとも1種からなっている請求項1~3の いずれか1項に記載の光学的造形用樹脂組成物。

【請求項5】 カチオン重合性有機化合物として、1分 子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキ シ化合物の含有量が、エポキシ化合物の全重量に基づい て30重量%以上であるエポキシ化合物を用いる請求項 30 1~4のいずれか1項に記載の光学的造形用樹脂組成. 物。

【請求項6】 ラジカル重合性有機化合物が、(メタ) アクリレート系化合物の少なくとも1種からなっている 請求項1~5のいずれか1項に記載の光学的造形用樹脂 組成物。

【請求項7】 1分子中にオキセタン基を2個以上有す るオキセタン化合物を、上記オキセタンモノアルコール 化合物の重量に基づいて、50~200重量%の割合で 更に含有する請求項1~6のいずれか1項に記載の光学 40 的造形用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線 による硬化感度が高くて、短縮された造形時間で、造形 精度、寸法精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる 光学的立体造形物を円滑に生産性良く製造することので きる光学的造形用樹脂組成物に関する。

[0002]

に基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造 形する方法が、金型などを作製することなく目的とする 立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広 く採用されるようになっており、特開昭56-1444 78号公報において光硬化性樹脂に必要量の光エネルギ ーを供給することによって立体造形物を得る方法が開示 され、更に特開昭60-247515号公報により基本 的実用方法が提案された。その後、同様の技術または改 良された技術が、特開昭62-35966号公報、特開 10 平1-204915号公報、特開平2-113925号 公報、特開平2-145616号公報、特開平2-15 3722号公報、特開平3-15520号公報、特開平 3-21432号公報、特開平3-41126号公報等 に開示されている。

【0003】光学的立体造形法の代表的な例としては、 容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターン が得られるようにコンピューターで制御された紫外線レ ーザーを選択的に照射して所定厚みを硬化させ、ついで 該硬化層の上に1層分の液状樹脂を供給し、同様に紫外 線レーザーで前記と同様に照射硬化させ、連続した硬化 層を得る積層操作を繰り返すことによって最終的に立体 造形物を得る方法を挙げることができる。この光学的立 体造形方法は、形状のかなり複雑な造形物をも容易に且 つ比較的短時間に得ることが出来るため、最近特に注目 を集めている.

【0004】光学的造形に用いる樹脂または樹脂組成物 に対しては、活性エネルギー線による硬化感度が高いこ と、造形物の解像度が良く造形精度に優れていること、 硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の力学的特性 が優れていること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気 下での硬化特性が良いこと、低粘度であること、耐水性 や耐湿性に優れており、経時的に水分や湿分の吸収が少 なく寸法安定性に優れていることなどの種々の特性が要 求される。光学的造形用の樹脂組成物としては、従来、 アクリレート系光硬化性樹脂組成物、ウレタンアクリレ 一ト系光硬化性樹脂組成物、エポキシ系光硬化性樹脂組 成物、エポキシアクリレート系光硬化性樹脂組成物、ビ ニルエーテル系光硬化性樹脂組成物が提案され用いられ てきた。これらの中で、エポキシ系光硬化性樹脂組成物 が、それから得られる造形物の寸法精度が良好であるこ とから最近特に注目されている。

【0005】しかしながら、エポキシ系光硬化性樹脂組 成物は光照射により生成するカチオンで反応が進むた め、反応速度が遅く、造形に時間がかかりすぎることが 指摘されている。そこで、反応速度を上げるために、エ ポキシ系光硬化性樹脂組成物にエチレングリコール、プ ロピレングリコールなどの低分子ポリオール化合物を添 加することが提案されている。また、反応速度の向上に よる造形時間の短縮などを目的として、エポキシ化合物 【従来の技術】近年、三次元CADに入力されたデータ 50 などのカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性

3

有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物にポリエステルポリオール化合物を添加した光学的造形用樹脂組成物が提案されている(特公平7-103218号公報)。しかし、いずれの場合も、光硬化時の硬化速度が遅いために、光造形に時間がかかり、しかも得られる造形物は十分に硬化しておらず力学的特性が十分ではない。その上、得られる造形物の寸法精度が低く、耐水性および耐湿性の点でも問題を有している。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、活性 10 エネルギー線による硬化感度が高くて、短縮された活性 エネルギー線照射時間で造形物を生産性良く製造することができ、しかも解像度、造形精度に優れていて、目的 どおりの寸法を有する造形物を得ることができ、その上硬化時の体積収縮率が小さくて寸法精度が高く、耐水性 および耐湿性に優れていて経時的に水分や湿分の吸収が 少なく寸法安定性に優れ、さらに力学的特性に優れる造形物を製造することのできる光学的造形用樹脂組成物を提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく 本発明者らは鋭意検討を重ねてきた。 その結果、カチオ ン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性 エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネ ルギー線感受性ラジカル重合開始剤を用いて光学的造形 用樹脂組成物を調製し、さらに前記の光学的造形用樹脂 組成物中にオキセタンモノアルコール化合物を含有させ ると、それにより得られる光学的造形用樹脂組成物を用 いて光学的造形を行ったときに、耐水性および耐湿性に 優れ、しかも寸法精度、寸法安定性、力学的特性にも優 30 れる造形物を、高い反応速度および高い造形速度で、短 縮された活性エネルギー線の照射時間で、生産性良く製 造できることを見出した。さらに、本発明者らは、オキ セタンモノアルコール化合物を含有する前記の光学的造 形用樹脂組成物に、1分子中に2個以上のオキセタン基 を有する化合物を更に含有させると、それを用いて得ら れる光学的造形物の寸法精度が一層向上することを見出 し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線 40感受性カチオン重合開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤、およびオキセタンモノアルコール化合物を含有することを特徴とする光学的造形用樹脂組成物である。

【0009】さらに、本発明は、前記の光学的造形用樹脂組成物中に、前記オキセタンモノアルコール化合物の重量に基づいて、1分子中にオキセタン基を2個以上有するオキセタン化合物を50~200重量%の割合で更に含有する光学的造形用樹脂組成物である。

[0010]

[発明の実施の形態] 以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるカチオン重合性有機化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに、重合反応および/または架橋反応を生ずる有機化合物である。なお、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などのような光学的造形用樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線をいう。

【0011】本発明では、カチオン重合性有機化合物として、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および/または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エボキシ化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、環状チオエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いてもまたは2種以上を用いてもよい。

【0012】カチオン重合性有機化合物の具体例として 20 は、

- (1) 脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物;
- (2) トリメチレンオキシド、3,3ージメチルオキセタン、3,3ージクロロメチルオキセタン、3ーメチル,3ーフェノキシメチルオキセタン、1,4ービス[(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼンなどのオキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2,3ージメチルテトラヒドロフランのようなオキソラン化合物、トリオキサン、1,3,6ートリオキサンシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物;
- (3) β プロピオラクトン、 ϵ カプロラクトン等の 環状ラクトン化合物;
- (4) エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等 のチイラン化合物;
- (5) 1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチル チエタンのようなチエタン化合物;
- (6) エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4ージヒドロピラン-2-メチル(3, 4ージヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物;
- (7) エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物;
- (8) ビニルシクロヘキサン、イソプチレン、ポリブ タジエンのようなエチレン性不飽和化合物;がなどを挙 げることができる。
- [0013] 上記した中でも、本発明では、カチオン重合性有機化合物として、エポキシ化合物が好ましく用い 50られ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエ

ボキシ化合物がより好ましく用いられる。特に、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエボキシ基を有する脂環式ボリエボキシ化合物を含有し且つ該脂環式ボリエボキシ化合物の含有量がエボキシ化合物の全重量に基づいて30重量%以上、より好ましくは50重量%以上であるエポキシ化合物(エボキシ化合物の混合物)を用いると、カチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、しかも光学的造形用樹脂組成物の粘度が低くなって造形が円滑に行われるようになり、さらに得られる光学的造形物の体10積収縮率が一層小さくなる。

【0014】上記した脂環族エポキシ樹脂としては、少 なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリ グリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシク ロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な 酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサ イドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを 挙げることができる。より具体的には、脂環族エポキシ 樹脂として、例えば、水素添加ビスフェノールAジグリ シジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチ 20 ルー3.4-エポキシシクロヘキサンカルポキシレー ト、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロー3, 4-エポキシ) シクロヘキサンーメタージ オキサン、ビス(3、4-エポキシシクロヘキシルメチ ル) アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、 4ーピニルエポキシシクロヘキサン、ビス (3, 4ーエ ポキシー6-メチルシクロヘキシルメチル) アジベー ト、3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルー 3. 4-エポキシー6-メチルシクロヘキサンカルポキ シレート、メチレンビス (3, 4-エポキシシクロヘキ 30 サン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレ ングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメ チル) エーテル、エチレンピス(3、4-エポキシシク ロヘキサンカルポキシレート)、エポキシヘキサヒドロ フタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ -2-エチルヘキシルなどを挙げることができる。

【0015】また、上記した脂肪族エボキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のボリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモボリマー、コボリマーなどを挙げることができる。より具体的には、例えば、1、4ープタンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロバンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ボリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ボリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ボリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロ 50 げることができる。

ピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシイボリブタジエンなどを挙げることができる。

【0016】また、上記した芳香族エボキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはボリグリシジルエーテルを挙げることができ、具体的には、例えばビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0017】本発明では、上記したエポキシ化合物の1種または2種以上を用いることができ、特に上述のように、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物を30重量%以上の割合で含むエポキシ化合物がカチオン重合性有機化合物として好ましく用いられる。

【0018】そして、本発明では、上記したカチオン重 合性有機化合物と共にラジカル重合性有機化合物を用い る。本発明で使用するラジカル重合性有機化合物は、活 性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に紫 外線やその他の活性エネルギー線を照射したときに重合 および/または架橋する有機化合物である。本発明で は、ラジカル重合性有機化合物として、活性エネルギー 線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に活性エネルギー 線を照射したときに重合反応および/または架橋反応を 生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、 (メタ) アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化 合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物な どを挙げることができ、前記したラジカル重合性有機化 合物の1種または2種以上を用いることができる。その うちでも、1分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリ ル基を有する化合物が好ましく用いられ、具体例として は、エポキシ化合物と (メタ) アクリル酸との反応生成 物、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル、ウレ タン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アク リレート、ポリエーテル (メタ) アクリレートなどを挙

【0019】上記したエポキシ化合物と(メタ)アクリ ル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、 脂環族エポキシ化合物および/または脂肪族エポキシ化 合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる (メタ) アクリレート系反応生成物を挙げることができ る。前記した(メタ)アクリレート系反応生成物のうち でも、芳香族エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との 反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物 が好ましく用いられ、具体例としては、ピスフェノール AやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物また 10 はそのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリ ンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリシ ジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得ら れる(メタ)アクリレート、エポキシノポラック樹脂と (メタ) アクリル酸を反応させて得られる (メタ) アク リレート系反応生成物などを挙げることができる。

【0020】また、上記したアルコール類の(メタ)ア クリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の 水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂 環族アルコールおよび/またはそれらのアルキレンオキ 20 れるボリエーテルアクリレートを挙げることができる。 サイド付加体と、(メタ)アクリル酸との反応により得 られる (メタ) アクリレートを挙げることができる。よ り具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)ア クリレート、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレー ト、2-ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート、ラ ウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アク リレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、テトラ ヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、イソポルニル (メタ) アクリレート、ペンジル (メタ) アクリレー ト、1、4ープタンジオールジ (メタ) アクリレート、 1.6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ジ エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチ レングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチル グリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリ コールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコ ールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、前記したジオール、トリオー ル、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコール 40 のアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレートな どを挙げることができる。そのうちでも、アルコール類 の (メタ) アクリレートとしては、多価アルコールと (メタ) アクリル酸との反応により得られる1分子中に 2個以上の (メタ) アクリル基を有する (メタ) アクリ レートが好ましく用いられる。また、前記した(メタ) アクリレート化合物のうちで、メタクリレート化合物よ りも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく 用いられる。

ートとしては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸 エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる (メタ) アクリレートを挙げることができる。 前記水酸 基含有 (メタ) アクリル酸エステルとしては、脂肪族2 価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化反応 によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステ ルが好ましく、具体例としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。ま た、前記イソシアネート化合物としては、トリレンジイ ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソ ホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以 上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合 物が好ましい。

[0022] さらに、上記したポリエステル (メタ) ア クリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと(メ タ) アクリル酸との反応により得られるポリエステル (メタ) アクリレートを挙げることができる。また、上 記したポリエーテル (メタ) アクリレートとしては、水 酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得ら 【0023】また、本発明では、活性エネルギー線感受 性カチオン重合開始剤(以下単に「カチオン重合開始 剤」ということがある)として、活性エネルギー線を照 射したときにカチオン重合性有機化合物のカチオン重合 を開始させ得る重合開始剤のいずれも使用できる。その うちでも、カチオン重合開始剤としては、活性エネルギ 一線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩が 好ましく用いられる。そのようなオニウム塩の例として は、特公昭52-14277号公報に記載されている第 VIIa族元素の芳香族スルホニウム塩、特公昭52-14278号公報に記載されているVIa族元素の芳香 族オニウム塩、特公昭52-14279号公報に記載さ れている第Va族元素の芳香族オニウム塩などを挙げる ことができる。より具体的には、例えば、テトラフルオ ロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサ フルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ビス - [4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフ ィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビスー[4 (ジ4) ーヒドロキシエトキシフェニルスルフォニ ォ) フェニル] スルフィドピスジヘキサフルオロアンチ モネート、ピスー [4-(ジフェニルスルフォニォ)フ ェニル] スルフィドピスジヘキサフルオロフォスフェー ト、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなど を挙げることができる。

本発明では、上記したようなカチオン重合開始剤のうち の1種または2種以上を用いることができる。そのうち でも、本発明では芳香族スルホニウム塩がより好ましく 用いられる。また、本発明では、反応速度を向上させる 目的で、カチオン重合開始剤と共に必要に応じて光増感 【0021】また、上記したウレタン(メタ)アクリレ 50 剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインアルキルエーテ

10

ル、チオキサントンなどを用いてもよい。

【0024】本発明では、活性エネルギー線感受性ラジ カル重合開始剤(以下単に「ラジカル重合開始剤」とい うことがある) として、活性エネルギー線を照射したと きにラジカル重合性有機化合物のラジカル重合を開始さ せ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ペン ジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセト フェノン系化合物、ペンゾインまたはそのアルキルエー テル系化合物、ペンゾフェノン系化合物、チオキサント ン系化合物などを挙げることができる。

【0025】具体的には、ベンジルまたはそのジアルキ ルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメ チルケタール、ペンジルーβーメトキシエチルアセター ル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなど を挙げることができる。また、アセトフェノン系化合物 としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒ ドロキシメチルー1-フェニルプロパン-1-オン、 4'-イソプロピルー2-ヒドロキシー2-メチループ ロピオフェノン、2ーヒドロキシ-2-メチループロピ オフェノン、pージメチルアミノアセトフェノン、p- 20 挙げることができる。そのうちでも、R'は、メチル、 tertープチルジクロロアセトフェノン、p-ter tープチルトリクロロアセトフェノン、pーアジドベン ザルアセトフェノンなどを挙げることができる。そし て、ペンゾイン系化合物としては、例えば、ベンソイ ン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエー テル、ペンゾインイソプロビルエーテル、ペンゾインノ ルマルプチルエーテル、ベンソインイソプチルエーテル などを挙げることができる。また、ペンソフェノン系化 合物としては、例えば、ベンソフェノン、ローペンソイ ル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4,4'ーピス 30 ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'ージクロロベ ンゾフェノンなどを挙げることができる。そして、チオ キサントン系化合物としては、例えば、チオキサント ン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサン トン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチ オキサントンなどを挙げることができる。本発明では、 1種または2種以上のラジカル重合開始剤を所望の性能 に応じて配合して使用することができる。

【0026】本発明の光学的造形用樹脂組成物は、上記 したカチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化 40 合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤と 共に、オキセタンモノアルコール化合物を含有してこと が必要である。光学的造形用樹脂組成物がオキセタンモ ノアルコール化合物を含有していることによって、耐水 性、耐湿性に優れ且つ力学的特性に優れる寸法精度の高 い造形物を、高い反応速度および造形速度で、良好な造 形精度で、生産性良く製造することができる。

【0027】オキセタンモノアルコール化合物として は、1分子中にオキセタン基を1個以上有し且つアルコ ール性水酸基を1個有する化合物であればいずれも使用 50 性有機化合物とラジカル重合性有機化合物を、カチオン

可能であり、そのうちでも、特に、下記の一般式 (1): [0028](化2)

$$R^{1}$$
 $HO \xrightarrow{(CH_{2})_{0}} C \xrightarrow{C} CH_{2}$
 $CH_{2} \xrightarrow{C} O$
(1)

10

(式中、R'はアルキル基、アリール基またはアラルキ ル基を示し、nは1~6の整数を示す。) で表されるオ キセタンモノアルコール化合物が好ましく用いられる。 【0029】上記の一般式 (1) において、R'の例と しては、メチル、エチル、プロピル、プチル、ペンチ ル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルな ど炭素数1~10のアルキル基、フェニル、トリル、ナ フチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、 ベンジル、β-フェニルエチル基などのアラルキル基を エチル、プロビル、ブチルなどの低級アルキル基である ことが好ましい。また、上記の一般式(1)において、 nは1~6の整数であり、1~4の整数であることが好 ましい。

【0030】上記の一般式(1)で表されるオキセタン モノアルコール化合物の具体例としては、3-ヒドロキ シメチルー3ーメチルオキセタン、3ーヒドロキシメチ ルー3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3 ープロピルオキセタン、3ーヒドロキシメチルー3ーノ ルマルプチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベン ジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオ キセタン、3~ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタ ン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、 3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピルー3-メチルオキセタン、3-ヒド ロキシプロビルー3-エチルオキセタン、3-ヒドロキ シプロピルー3ープロピルオキセタン、3ーヒドロキシ プロビルー3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブ チルー3ーメチルオキセタンなどを挙げることができ る、本発明では、オキセタンモノアルコール化合物のう ちの1種または2種以上を用いることができる。そのう ちでも、入手の容易性などの点から、オキセタンモノア ルコール化合物として、3ーヒドロキシメチルー3-メ チルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオ キセタンが好ましく用いられる。

【0031】本発明の光学的造形用樹脂組成物は、組成 物の粘度、反応速度、造形速度、得られる造形物の寸法 精度、力学的特性などの点から、上記したカチオン重合 重合性有機化合物:ラジカル重合性有機化合物の重量比 で、90:10~30:70の割合で含有していること が好ましく、80:20~40:60の割合で含有して いることがより好ましい。

【0032】また、本発明の光学的造形用樹脂組成物 は、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有 機化合物の合計重量に対して、カチオン重合開始剤を1 ~10重量%およびラジカル重合開始剤を0.5~10 重量%の割合で含有していることが好ましく、カチオン 重合開始剤を2~6重量%およびラジカル重合開始剤を 10 1~5重量%の割合で含有していることがより好まし 41

【0033】そして、本発明の光学的造形用樹脂組成物 は、オキセタンモノアルコール化合物を、カチオン重合 開始剤の重量に基づいて、1~30重量%の範囲で含有 していることが好ましく、2~20重量%の範囲で含有 していることがより好ましい。オキセタンモノアルコー ル化合物の含有量が少なすぎると、光学的造形用樹脂組 成物の反応が遅くなり且つ硬化が不十分になって、造形 に時間を要したり、硬化不足による造形物の力学的特性 20 の低下、寸法精度の低下などが生じ易くなる。一方、オ キセタンモノアルコール化合物の含有量が多すぎると、 反応が進み過ぎて分子量の低下を招くために、得られる 造形物の機械的物性が低下し、しかも耐水性、耐湿性、 耐熱性などが低下し易い。

【0034】また、本発明の光学的造形用樹脂組成物 は、上記した成分と共に、必要に応じて、1分子中にオ キセタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持 たないオキセタン化合物(以下これを「ポリオキセタン 化合物」ということがある)を含有していてもよい。本 30 発明の光学的造形用樹脂組成物中にポリオキセタン化合 物を含有させると、得られる造形物の寸法精度が一層高 いものとなる。光学的造形用樹脂組成物にポリオキセタ ン化合物を含有させる場合は、その含有量は、上記オキ セタンモノアルコール化合物の重量に基づいて、50~ 200重量%の範囲であることが望ましい。ポリオキセ タン化合物としては、例えば、下記の一般式(2); [0035]

(化3)

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - C - Z - \\
O - CH_2
\end{pmatrix}_{P} A \qquad (2)$$

(式中、R1は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フ ルオロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示 し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、pは2以上の 整数を示し、Aは2価以上の有機基を示す。)で表され る化合物を挙げることができる。

【0036】上記の一般式(2)において、R'の例と しては、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、プロ ピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチ ル、ノニル、デシルなど炭素数1~10のアルキル基、 1個または2個以上のフッ素で置換されたフルオロメチ ル、フルオロエチル、フルオロプロビル、フルオロプチ ル、フルオロペンチル、フルオロヘキシルなどの炭素数 1~6のフルオロアルキル基、フェニル、トリル、ナフ チル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、ペ ンジル、β-フェニルエチルなどのアラルキル基、フリ ル基を挙げることができる。そのうちでも、R¹は、水 素原子、メチル、エチル、プロビル、プチル、ペンチ ル、ヘキシルなどの低級アルキル基であることが好まし い。また、pは2~4の整数であることが好ましい。そ して、Aの価数はpの数と同じであり、例えば、炭素数 1~12のアルキレン基、フェニレン基、ビスフェノー ル残基のような2価のアリーレン基、ジオルガノポリシ ロキシ基、3価または4価の炭化水素基などを挙げるこ とができる。1分子中に2個以上のオキセタン基をもつ 化合物の好適な例としては、1、4ービス[(3ーエチ ルー3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、 1. 4-ピス (3-エチルー3-オキセタニルメトキ シ) ブタンなどを挙げることができる。

12

[0037] 本発明の光学的造形用樹脂組成物は、本発 明の効果を損なわない限り、必要に応じて、オキセタン モノアルコール化合物以外のモノオキセタン化合物、顔 料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、 難燃剤、酸化防止剤、充填剤(シリカ、ガラス粉、セラ ミックス粉、金属粉等)、改質用樹脂などの1種または 2種以上を適量含有していてもよい。

【0038】本発明の光学的造形用樹脂組成物を用いて 光学的に立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学 的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。好 ましく採用され得る光学的立体造形法の代表例として は、液状をなす本発明の光学的造形用樹脂組成物に所望 のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネル ギー線を選択的に照射して硬化層を形成し、 次いでこの 硬化層に未硬化の液状光学的造形用樹脂組成物を供給 し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層 40 と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰り返す ことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方 法を挙げることができる。その際の活性エネルギー線と しては、上述のように、紫外線、電子線、X線、放射 線、髙周波などを挙げることができる。そのうちでも、 300~400 nmの波長を有する紫外線が経済的な観 点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外 線レーザー (例えばArレーザー、He-Cdレーザー など)、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンラン ブ、蛍光灯などを使用することができる。そのうちで 50 も、レーザー光源が、エネルギーレベルを高めて造形時

間を短縮でき、しかも集光性に優れていて高い造形精度 を得ることができる点から、好ましく採用される。

【0039】本発明の光学的造形用樹脂組成物は、光学的立体造形分野に幅広く用いることができ、何ら限定されるものではないが、代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制作するためのペースモデル、試作金型用の直接型などを挙げることできる。特に、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、精密な部品のモデルの作り成に威力を発揮することができる。より具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用などの用途に有効に用いることができる。

【実施例】以下に実施例によって本発明について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって制約されるものではない。例中「部」は重量部を意味する。 【0041】《実施例1》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,20 4-エポキシシクロヘキサンカルポキシレート120 部 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル30 部 ビスー〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル) スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート4.5 部 ジシクロベンタニルジアクリレート40部 ジベン タエリスリトールヘキサアクリレート60部 1-ヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルケトン3部 3-メ チル-3-ヒドロキシメチルオキセタン10部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤0.1部を充分に混合して、光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光 30 したタンクに収容した。

【0042】(2) 上記(1)で得られた光学的造形 用樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム(帝人製機株式会社製「SOLIFORM500B」)を使用して、水冷Arレーザー光(出力500mW;波長333、351、364nm)を表面に対して垂直に照射して、照射エネルギー20~30mJ/cm'の条件下に、スライスピッチ(積層厚み)0.05mm、1層当たりの平均造形時間2分で光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で触れて調べたところ充分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず機械的強度に優れたものであった。

【0043】(3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用い、上記(2)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネ 50

ルギー(臨界硬化エネルギーEc)は15mJ/cm'であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた。

14

【0044】(4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用い、上記(2)で使用したのと同じ行高速光造形システムおよび造形条件を採用して、ペンシルベニアパーツ(1辺が200mmの立方体)を作製したところ、得られた造形物の寸法精度は±0.05mmであり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

(5) 上記(4)で得られたペンシルベニアパーツを、温度25℃、湿度80%の調温調湿室内に1週間放置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が0.6重量%、1週間放置後の寸法増加が各辺0.05mmであって、吸湿率が極めて低く、耐湿性および耐水性に優れていた。

【0045】《比較例1》

- (1) 3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 10部の代わりにポリエステルポリオール (ユニオンカ 20 ーバイド社製「TONE 0301」) 10部を用いた 以外は、実施例1の(1)と同様にして光学的造形用樹脂組成物を調製して、遮光性のタンクに収容した。
 - (2) 上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片は柔らかくて充分に硬化しておらず、両手で引っ張ったときに破損した。
 - (3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記
 - (1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)は28mJ/cm²と高く、しかもそれにより得られる硬化物は柔らかく、堅さに欠けていた。

【0046】(4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニアバーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は±0.25mmであって、造形精度(寸法精度)が実施例1に大幅に低いものであった。

(5) 上記(4)で得られたベンシルベニアパーツを、温度25℃、湿度80%の調温調湿室内に1週間放置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が1.4重量%、1週間放置後の寸法増加は各辺が0.5mmであり、実施例1で得られた造形物に比べて吸湿率が高く、耐湿性、耐水性に劣っていた。

【0047】《実施例2》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルポキシレート105部 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル45

部、ビス-(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル スルフィドビスジへキサフルオロアンチモネート5部 エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート50部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート50部、ジシクロペンタニルジアクリレート50部、1ーヒドロキシーシクロへキシルーフェニルケトン5部、3ーメチルー3ーヒドロキシメチルオキセタン25部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤0、2部を充分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【0048】(2) 上記(1)で得られた光学的造形 用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にして ダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験 片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の 良好な造形物であった。また、得られた試験片における 硬化状態を手で調べたところ、充分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優れたものであった。

- (3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記
- (1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実 20 施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最 小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギーEc)は12m J/cm であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた
 - (4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記
 - (1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルペニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は±0.06 mmであり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

【0049】《実施例3》

(1) ビスフェノールAジグリシジルエーテル10 部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート50部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2 部、ビスフェノールAエポキシアクリレート15部、ベンタエリスリトールトリアクリレート25部、2,2-ジエトキシアセトフェノン2部、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン5部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤0.05部を充分に混合して光学的造 40 形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【0050】(2) 上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で調べたところ、充分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優れたものであった。

(3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記

16

(1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3) と同様にして光造形を行ったところ、堅く硬化した造形物が得られる最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)は17mJ/cm であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた

- (4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記
- (1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニアパーツ(1辺が200mmの立方体)を作製したところ、得られた造形物の寸法精度は±0.04mmであり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

【0051】《実施例4》

- 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルポキシレート150 部、エチレンオキサイド変性ピスフェノールAジアクリ レート90部、ジシクロペンタニルジアクリレート30 部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロバント リアクリレート30部、ビス-〔4-(ジフェニルスル ホニオ) フェニル) スルフィドビスジヘキサフルオロア ンチモネート4. 5部 1-ヒドロキシーシクロヘキシ ルーフェニルケトン6部 3-メチルー3-ヒドロキシ メチルオキセタン25部およびベンゾトリアゾール系硬 化深度調節剤1. 5部を充分に混合して光学的造形用樹 脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。 【0052】(2) 上記(1)で得られた光学的造形 用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にして ダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験 30 片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の 良好な造形物であった。また、得られた試験片における 硬化状態を手で調べたところ、充分に堅く硬化してお り、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優 れたものであった。
 - (3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記
 - (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3) と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)は19mJ/cm'であり、低い照射エネルギーで堅く硬化し
- 0 た、力学的特性に優れる造形物が得られた

【0053】(4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてベンシルベニアバーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は±0.05mmであり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

(5) 上記 (4) で得られたペンシルペニアパーツを、温度25℃、温度80%の調温調温室内に1週間放置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から 50 吸湿率を求めたところ、吸湿率が0.35重量%、1週 間放置後の寸法増加が各辺0.05mmであり、吸湿率 が低く、耐湿性、耐水性に優れていた。

【0054】《比較例2》

- 3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 25部の代わりにエチレングリコール25部を用いた以 外は、実施例4の(1)と同様にして光学的浩形用樹脂 組成物を調製して、遮光性のタンクに収容した。
- (2) 上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物 を用いて、実施例1の(2)と同様にしてダンベル状試 験片を作製した。これにより得られた試験片は柔らかく 10 て充分に硬化しておらず、両手で引っ張ったときに破損 した。
- (3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記
- (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実 施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最 小硬化エネルギー (庭界硬化エネルギーEc) は28m J/cm²であり、それにより得られる硬化物は柔らか かった。

【0055】(4) 造形精度(寸法精度)を調べるた 用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニア パーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は ±0. 20mmであり、造形精度(寸法精度)の低いも のであった。

(5) 上記(4)で得られたペンシルペニアパーツ を、温度25℃、湿度80%の調温調湿室内に1週間放 置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から・ 吸湿率を求めたところ、吸湿率が1.0重量%、1週間 放置後の寸法増加が各辺1mmであり、吸湿率が高く、 耐湿性、耐水性に劣っていた。

【0056】《実施例5》

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3. 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート125 部、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリ レート90部、ジシクロペンタニルジアクリレート30 部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパント リアクリレート30部、ビスー〔4-(ジフェニルスル ホニオ)フェニル)スルフィドビスジヘキサフルオロア ンチモネート4.5部、1-ヒドロキシーシクロヘキシ ルーフェニルケトン6部、3-エチルー3-ヒドロキシ 40 メチルオキセタン25部、1、4-ビス「(3-エチル -3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン25部 およびペンゾトリアゾール系硬化深度調節剤1.5部を

充分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これ を遮光性のタンクに収容した。

18

【0057】(2) 上記(1)で得られた光学的造形 用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にして ダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験 片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の 良好な造形物であった。また、得られた試験片における 硬化状態を手で調べたところ、充分に堅く硬化してお り、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優 れたものであった。

- (3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実 施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最 小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギーEc) は15m J/cm¹であり、低い照射エネルギーで堅く硬化し た、力学的特性に優れる造形物が得られた
- 【0058】 (4) 造形精度 (寸法精度) を調べるた めに、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を 用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニア めに、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を 20 パーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は ±0.04mmであり、造形精度(寸法精度)に極めて 優れていた。
 - (5) 上記(4)で得られたペンシルベニアパーツ を、温度25℃、湿度80%の調温調湿室内に1週間放 置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から 吸湿率を求めたところ、吸湿率が0.45重量%、1週 間放置後の寸法増加が各辺0.06mmであり、吸湿率 が低く、耐湿性、耐水性に優れていた。

[0059]

【発明の効果】本発明の光学的造形用樹脂組成物は、活 性エネルギー線による硬化感度が高くて、短縮された活 性エネルギー線照射時間で造形物を生産性良く製造する ことができる。さらに、本発明の光学的造形用樹脂組成 物を用いて光学的立体造形を行う場合は、解像度、造形 精度に優れ、目的どおりの寸法を有する高品質の造形物 を円滑に得ることができる。そして、本発明の光学的造 形用樹脂組成物は、硬化時の体積収縮率が小さいので、 寸法精度に優れる造形物を得ることができる。さらに、 本発明の光学的造形用樹脂組成物を用いて得られる造形 物は、耐水性および耐湿性に優れていて経時的に水分や 湿分の吸収が少なく、寸法安定性に優れており、しかも 力学的特性にも優れている。